

# НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии.  
2011. – Т. 20, № 1. – С. 128-142.

УДК 38.35.91

## ФЛЮОРИТ В ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2011 В.П. Моров \*

Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти (Россия)

Поступила 5 октября 2010 г.

Приведен обзор вопросов генезиса проявлений флюорита в осадочных породах Русской платформы. Предложена оригинальная систематика проявлений флюорита в Самарском регионе, многие из них описаны впервые.

*Ключевые слова:* ратовкит, флюорит, Самарская область, генезис, осадочные породы, Русская платформа.

### **Morov V.P. Fluorite in sedimentary deposits of the Samara province.**

The problem of genesis of fluorite locations in sedimentary rocks of the Russian platform is reviewed. Original systematisation of display of fluorite in the Samara region is offered, many of them are described for the first time.

*Key words:* ratovkite, fluorite, Samara province, genesis, sedimentary rocks, Russian platform.

### **О генезисе осадочного флюорита**

Одним из важнейших природных галогенидов является флюорит (плавиковый шпат). По химическому составу он прост и представляет собой фторид кальция  $\text{CaF}_2$ . Это главнейший минерал фтора, средоточие основного количества этого элемента в земной коре и единственный ныне его промышленный источник. Сингония минерала кубическая; его кристаллы тоже обыкновенно имеют кубический габитус. Месторождения флюорита сконцентрированы почти исключительно в подвижных областях земной коры и имеют гидротермальный или метасоматический генезис. Запасы их достигают порой десятков миллионов тонн (Коплус, 2000), а источником фтора для их образования явились насыщенные фторидами магматические флюиды или выбросы свободного фтороводорода при вулканических извержениях, а также происходящие от тех и других субвулканические (субинтрузивные) воды.

Что же касается платформенных областей, в т.ч. и Русской платформы, то здесь вероятность находок минералов фтора резко падает. Это связано со слабой его подвижностью в спокойной геологической обстановке платформ, поскольку растворимость большинства фторидов в воде низка и к тому же слабо зависит от  $pH$  среды. Несущие ювенильный фтороводород сильноокислые воды легко реаги-

---

\* Моров Владимир Павлович, сотрудник музея, e-mail: moroff@mail.ru

руют с карбонатным материалом известняков, доломитов, мергелей, и он задерживается на геохимическом барьере еще в складчатых областях, не преодолевая больших расстояний. Тем не менее, в отдельных случаях осадочные породы платформ содержат флюорит в ощутимых количествах. Для Пермского Приуралья (р. Сылва) установлено, что фтор доставлялся туда либо гидротермальными растворами, либо за счет подводных вулканических извержений (Годовиков, 1983). Однако для местностей, более отдаленных от активных зон земной коры, подобная транспортировка представляется весьма сомнительной.

Так, на Верхней Волге давно известны залежи флюорита в карбонатных породах карбона. Здесь гипотеза накопления фторидов за счет ювенильных вод несостоятельна по причине приуроченности всех флюоритовых залежей к единственному узкому стратиграфическому горизонту – нарской толще каширского горизонта (московский ярус карбона): «зона со сравнительно высоким содержанием ратовкита протягивается [от района Ржева] на юго-восток до Можайска и Клина, а мелкие кристаллические выделения отмечаются в нарской толще почти повсеместно» (Геология СССР, 1971). При этом мощность как подстилающих, так, местами, и перекрывающих ее толщ карбонатных пород очень значительна. Кроме того, в непосредственной близости от основных проявлений флюорита отсутствуют крупные глубинные разломы.

Другим возможным путем накопления минерала является осаждение фторида кальция из морской воды на начальной стадии развития эвапоритовых бассейнов. Современное среднее содержание фторидов в воде Мирового океана – 1,3 мг/л; для морской воды это примерно в 3,5 раза меньше насыщения по отношению к фториду кальция (Гусева и др., год опубликования работы неизвестен, цит. по: <http://www.ecoline.ru/mc/refbooks/hydrochem/ch4.html>; Обстановки осадконакопления..., 1990). Для выпадения слоя флюорита толщиной 1 мм необходимо полностью испарить 770-метровую толщу воды, причем из них 500 м – до его начала. Здесь кроется противоречие, поскольку весь средний карбон – время значительного развития морского бассейна на Русской равнине (Немков и др., 1974), и в геологических разрезах на участках значительных скоплений флюорита признаки существования эвапоритов отсутствуют (Постседиментационные изменения..., 1980; Бушинский, 1936). А при допущении, что концентрация фторидов в морях палеозоя была близка к пороговой, флюорит должен быть распространен в отложениях данной эпохи повсеместно и приблизительно равномерно, чего на самом деле не наблюдается.

Для разрешения этой проблемы можно допустить существование локального геохимического барьера на отдельном участке акватории. Так, своеобразие каширского моря выражалось в пересыщении вод солями магния при отсутствии сульфатов (Пустовалов, 1937). Важную, если не решающую, роль могут играть процессы, происходящие в иловых водах. При изучении моделей, имитирующих поровые растворы в морских осадках, установлено, что растворимость  $\text{CaF}_2$  существенно зависит от концентрации ионов магния и падает при ее снижении. Высказано предположение, что удаление магния из поровых растворов может инициировать осаждение аутигенного флюорита (Голубев, Савенко, 2000). Кроме того, широкое распространение относительно небольших количеств фтора в первичных породах объяснимо явлением соосаждения.

Возможен и атмосферный перенос значительных масс кислых вулканических паров на большие расстояния, особенно в случае их выбросов в стратосферу; при этом климатические факторы могут обусловить как направление передвижения выбросов, так и выпадение осадков пепла и конденсатов преимущественно на одном участке открытого моря, вызывая локальное пересыщение воды по фтору. Заметим, что в ближайших к Поволжью геосинклинальных областях (Средний и Южный Урал, Донбасс, Кавказ, Карпаты) эффузивные комплексы, в особенности риолитовые (с последними геохимически связано основное количество фтора), в карбоне–перми практически не распространены (Геология СССР, 1971; Геологическое строение, 1968). Дополнительным ограничивающим фактором является почти полное отсутствие там гидротермальных и других месторождений флюорита, что указывает на отсутствие выноса значительного количества фтора и из недр. Поэтому рассеяние фтора в карбонатных породах Поволжья вряд ли можно отнести к эксплозивной деятельности в приведенных районах. Ближайшие крупные флюоритовые провинции расположены на Карском побережье и в Средней Азии. Не исключена вероятность, что они и являлись источниками фтора для отложений Русской платформы, однако и там это не может быть связано с эффузивной деятельностью.

Что же касается живых организмов, то они не могли достаточно сконцентрировать фтор, поскольку он – слабо выраженный биогенный элемент (Швецов, 1948) – кроме того, содержащие флюорит горизонты чаще всего сложены хомогенными породами (Пустовалов, 1937).

Избыточное количество фтора содержат минералы группы апатита, образующие фосфоритовые залежи. Они в первую очередь и выводят фтор из морской воды, являясь менее растворимыми относительно флюорита (Бушинский, 1936). Но по этой же причине маловероятен обратный вынос фтора из фосфоритов. Не представляется реальным и вертикальный перенос фторидов из вышележащих отложений подмосковной юры в средний карбон, минуя верхний. В карбоне Русской платформы вообще обнаруживается мало фосфатного материала, зато, как правило, в неизменном состоянии (зубы химерообразных и т.п.). Видимо, отсутствие такого поглотителя избытка фтора и явилось необходимым условием появления флюоритовой минерализации: антагонизм фосфоритов и флюорита подчеркивал еще А.Е. Ферсман (1959).

Рассеянный в осадках фтор позднее может мигрировать в пределах водоносного горизонта, образуя небольшие скопления флюорита эпигенетического характера. Исключительно вторичными процессами объяснима цементация флюоритом отдельных линз песков. Однако, диапазон перемещения и интервал времени, в течение которого происходило выделение флюорита, были ограничены (Бушинский, 1936). В целом известняки и доломиты карбона Подмосковья содержат в рассеянном состоянии заметное количество фторидов. В табл. 1 представлено распределение рассеянного (первичного) фтора по горизонтам карбонатов (Ворошилов, 1968).

Хотя концентрации фтора и имеет максимум для среднего карбона, но, во-первых, он не приурочен там к какому-либо отдельному горизонту, во-вторых, разница с выше- и нижележащими толщами не более чем двукратная. Т.е., источником поставки материала для проявлений флюорита является вся толща подмосковного карбона (с максимумом, однако, на среднем), а приуроченность отложений мине-

рала к определенному стратиграфическому горизонту приходится объяснять исключительно гидрогеологической обстановкой.

Таблица 1

**Содержание рассеянного фтора в карбонатных горизонтах Подмосковья  
(по: Ворошилов, 1968)**

Геологический возраст пород	Содержание фтора, %	
	Общее	Среднее
Верхний карбон	0,005-0,144	0,058
Средний карбон, подольский и мячковский горизонты	0,007-0,190	0,085
Средний карбон, каширский горизонт	0,018-0,242	0,081
Нижний карбон	0,030-0,060	0,040

Из работ [Голубев, Савенко, 2000; Ворошилов, 1968] следует, что содержание растворенных фторидов в относительно холодных природных водах имеет следующие зависимости: 1) оно падает с ростом содержания хлоридов; 2) растет с увеличением концентрации магния и падает с увеличением концентрации кальция; 3) растет при переходе от существенно гидрокарбонатного к существенно сульфатному типу вод, 4) падает при закислении (снижении  $pH$ ). Последнее, однако, не распространяется на сильнокислые воды. Как следствие, фтор легче всего переносится водами пресными или имеющими преимущественно сульфатную минерализацию, а отлагается на контакте их с гидрокарбонатно-кальциевыми водами. Кроме того, растворение рассеянного флюорита будет происходить при раздоломчивании, а его переосаждение – в процессе доломитизации карбонатных пород.

К этому же выводу на основании экспериментов приходят авторы работы (Казаква, Соколова, 1950). По их данным, садка флюорита проходит в два этапа. Первый этап проходит в морских реликтовых открытых бассейнах ранней стадии осолонения (до начала садки гипса) с подтоком пресных вод, имеющих повышенное содержание фтора. Второй этап наступает по мере значительного усыхания морских бассейнов на переходе к стадии садки калийных солей.

В Московском бассейне в избытке (вплоть до полного насыщения) содержат фтор в основном воды третьего (глубина залегания до 270 м) водоносного горизонта (комплекса среднего карбона). Картина несколько осложнена тем, что на многих участках водоупорные пласты между горизонтами исчезают и горизонты объединяются (например, нижнекарбонный со среднекарбонным). На глубинах же 1000-1300 м хотя и распространены высокоминерализованные подземные воды с минерализацией до 270 г/л, но по химическому составу – это хлоридно-натриевые рассолы, часто с повышенным содержанием брома, но не фтора (Ворошилов, 1968; Лебедева, 1972). Следовательно, скопления флюорита должны быть приурочены к местам разгрузки водоносных горизонтов, включающих средний карбон, и в первую очередь глубоких с повышенной минерализацией и имеющих значительную площадь питания. Согласно Лебедевой (1972), питающей площадью этих горизонтов являются верховья Москвы–Протвы–Вазузы, а местами ее разгрузки – районы Ржева–Старицы, Серпухова–Коломны и среднее-нижнее течение р. Москвы. Это практически полностью соответствует реальной картине распространения флюори-

товой минерализации. Важно, что здесь рассматривается именно современная гидрогеологическая обстановка, то есть образование флюоритовых скоплений могло происходить и в относительно недавние эпохи, вплоть до современности.

Почти все проявления имеют незначительный масштаб. В классических местонахождениях (Ратовка, Зубцов, Ржев) флюорит обычно залегает в глинистых прослойках среди сильно проницаемых трещиноватых доломитизированных известняков и доломитов. Чаще всего его скопления представляют собой линзочки, гораздо реже – выдержанные тонкие прослойки. Такая приуроченность указывает на то, что глинистые прослойки, затрудняя водообмен, представляли границу между водами с разным химическим составом. Характерно замещение ратовкита халцедоном и кварцем, а также присутствие кремнистой туфовидной породы и, кроме того, ассоциация с палыгорскитом (Бушинский, 1936).

Иной характер имеют флюоритопроявления в пермских породах Среднего Поволжья. В Татарстане и Чувашии его находки приурочены к стяжениям гипса или ангидрита в доломитовых толщах практически по всему разрезу перми, т.е., в отличие от карбона Подмосковья, не имеют единой стратиграфической приуроченности. Флюорит здесь ассоциирует с целестином и вполне может быть сингенетичен выпадавшим в условиях лагун первичным доломитам (Миропольский, 1941). В Самарской области имеются как находки флюорита, рассеянного в первичных карбонатных породах, так и явно вторичные образования. Здесь флюоритопроявления распространяются и на верхний карбон (гжельский ярус).

Выделившийся флюорит иногда имеет явно кристаллическую структуру [так, известны единичные месторождения галогенных солей, содержащих образованный в результате собирательной перекристаллизации крупнокристаллический флюорит, качеством вплоть до оптического (Годовиков, 1983)], но обычно представляет собой скрытокристаллический агрегат, от плотного до порошковатого. Это землистый флюорит, по месту первой находки названный **ратовкитом**. Его окраска обычно фиолетовая, «однако наблюдаются образования флюорита и в качестве бесцветного или желтоватого цемента песчаников, очень трудно отличимого на глаз» (Ферсман, 1959). Природа окраски сложна: задействованы как элементы-хромофоры, так и дефектные центры (Барсанов, Яковлева, 1963).

Ратовкит впервые был обнаружен в 1808 г. Г. Фишером фон Вальдгеймом в Подмосковье в окрестностях Вереи. Тождество его с флюоритом установлено в 1849 г. Р. Германом. В 1871 г. он был описан И.И. Лагузенем из Тверской губернии. В 1916 г. месторождения ратовкита Верхнего Поволжья были обследованы и охарактеризованы А.Е. Ферсманом (Фекличев, 1998).

В описании сущности ратовкита имеются заметные разногласия. Так, у Теодоровича (1958) читаем: «под микроскопом ратовкит оказывается состоящим из мельчайших (0,03-0,05 мм) округлых телец, похожих на опаловые глобули...». По мнению же Бушинского (1936), «ратовкит (или флюорит) имеет форму кубиков и шариков 0,5-0,20 мм в диаметре и их агрегатов... Резкой границы между шаровидной и кубической формой ратовкита нет», т.е. не отрицается возможность наличия у ратовкита явно кристаллической структуры. Фролова (1970) описывает образования размером 0,04-0,15 мм, аморфные в центральной части и раскристаллизованные на периферии. Кубический же флюорит она считает строго вторичным образованием. В фундаментальном труде «Геология СССР» (1971) осадочный флюорит и

ратовкит не тождественны друг другу: «Очень характерно для нарской толщи наличие флюорита и ратовкита...». Ряд отечественных авторов вообще избегают термина «ратовкит», предпочитая говорить об осадочном флюорите.

Различие в облике микрочастиц легко объяснимо скоростью их роста: для кристаллов она значительно ниже, чем для глобулей. По литературным источникам достаточно сложно провести грань между скоплениями флюорита в ранге проявлений минерала и рассеянным флюоритом – минорным компонентом осадочных пород (имеющим несравнимо более широкое распространение). Так, в описании ряда находок флюорита в пермских сульфатно-карбонатных отложениях (Миропольский, 1941) с трудом можно разобраться, что в действительности речь идет о его содержании порядка 0,1-1,0%, т.е. о примеси в породе. Что касается находок землистого флюорита [earthy fluorite] за рубежом, то складывается впечатление, что у западных авторов не принято выделять подобную разновидность вообще. Флюорит, соответствующий ратовкиту, они описывают лишь по генезису: «флюорит отмечается как обычная примесь в доломитах и известняках» (<http://encyclopedia.thefreedictionary.com/fluorspar>), «он встречается в осадочных породах – первичных известняках, подвергшихся действию водных растворов фторидов» (<http://www.desertusa.com/mag99/mar/papr/fluorite.html>), «он обнаруживается в пустотах осадочных пород, таких, как доломиты и известняки, где часто ассоциирует с целестином, ангидритом, гипсом, доломитом, серой и миллеритом» (<http://www.gaminal.org/Fluorite.html>). Такой флюорит имеется, например, в нижнем палеозое Северной Америки, перми Германии и других отложениях (Бушинский, 1936).

Необходимо отметить, что залежи флюорита в стратиформных месторождениях – например, в США, Иране ([http://www.ngdir.ir/Publications/Publication\\_Detail.asp?PID=39](http://www.ngdir.ir/Publications/Publication_Detail.asp?PID=39)), Украине – хотя и заключены формально в тех же самых осадочных породах, но имеют совершенно иную природу, нежели проявления ратовкита. Это видно даже по одним только минеральным ассоциациям (барит, сфалерит, галенит), характерным для всех стратиформных флюоритовых месторождений, но отсутствующим в карбонатах Поволжья.

Землистая разновидность флюорита в литературе иногда упоминается в ассоциациях, например, с минералами РЗЭ; в этом случае его осадочное происхождение исключено. С ратовкитом нельзя путать и дезинтегрированный флюорит, многочисленные залежи которого образуются при разрушении пород флюоритовых месторождений гидротермального либо метасоматического генезиса.

В целом флюоритовое оруденение в платформенных карбонатных породах незначительно. Как исключение, в Тверской области в 1930-е годы проводились поисково-разведочные работы, опытная добыча ратовкита (Бурмин, Зверев, 1982), а одно из проявлений даже числилось на государственном балансе как месторождение плавиковошпатового сырья, но списано оттуда в связи с затоплением при создании водохранилища (Земляная, Мясникова, 2001, цит. по: <http://geotver.narod.ru/sem/1-5.htm>). В непрофильных архангельских источниках осадочный флюорит на территории области упоминается в ранге полезного ископаемого (<http://www.rustrana.ru/article.php?nid=7740&sq=19&crypt=>). В целом же, из-за отсутствия промышленного интереса к ратовкиту, сведения в литературных источниках о его находках довольно скудны.

Ясно, что ратовкит заслуживает отнесения в разряд минералогических редкостей, а места его проявлений на дневной поверхности – охраняемого статуса. В Ржевском районе Тверской области, например, места его находок предполагают зарегистрировать в федеральном органе управления государственным фондом недр в качестве геологических памятников природы, распространив на него требования ст. 33 Закона РФ «О недрах» (Тарантов, 2000, цит. по: <http://geo-tver.narod.ru/sem/1-5.htm>)

## ОБЗОР ПРОЯВЛЕНИЙ ФЛЮОРИТА В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

Существует единственная труднодоступная публикация, посвященная флюориту из Самарского региона (Фролова, 1970). Даже Н.Л. Небритов, автор ряда популярных статей о минералах Самарской области, лишь упоминает о его существовании на этой территории, не приводя ни одного конкретного описания (1998). Группа образцов самарского ратовкита из фондов Самарского областного историко-краеведческого Музея им. П.В. Алабина (СОИКМ), по сообщениям сотрудников, экспонировалась там короткое время.

В работе (Фролова, 1970) описаны близкие по строению и территориально Новостепановское (Оренбургская обл.) и **Калиновское** проявления. Калиновское проявление флюорита расположено в п. Венера (территория г.о. Похвистнево) и частично на прилегающей территории Бугурусланского района Оренбургской обл., в карбонатных отложениях немдинского горизонта [нижеказанского подъяруса]. Этот горизонт общей мощностью 50 м залегает там на глубине 320 м и может быть разделен на четыре литологические толщи: верхнемергельную, доломитовую, известняковую и нижнемергельную. Во всех скважинах ратовкит сконцентрирован в кровле известняковой толщи в двух пачках (общей мощностью 5 м) плотных пелитоморфных («фарфоровидных») доломитизированных известняков, в форме мелких округлых или амебовидных образований. Глобулы ратовкита сопровождаются окремнением (7-31% SiO<sub>2</sub>). Содержание нерастворимого остатка в известняках составляет 2,6-2,8%, на долю CaF<sub>2</sub> в нем приходится до 60%. На контакте с трещинами ратовкитовые образования часто выщелочены. Ратовкит встречен также в пограничном переходном слое (2 м) известковистых доломитов, но отсутствует в остальной толще доломитов и мергелей. В остальной части известняковой толщи ратовкит обнаруживается редкими единичными выделениями. В целом распространение ратовкита свидетельствует о его первичной природе и образовании его в бассейне ранней стадии осолонения.

Вторичный флюорит хорошо раскристаллизован. Его выделения содержатся в незначительном количестве и незакономерно распределены в разных частях разреза немдинских отложений, а также обнаружены в подошве перекрывающей их гидрхимической толщи (относящейся к поволжскому горизонту). Флюориту сопутствуют вторичные кальцит и гипс. Проявления обнаружены при изучении кернового материала, отобранного в 1952-1953 гг., описаны в 1970-е гг.

В том же слое «фарфоровидных» известняков при бурении на Яблоневском (Кинель-Черкасский р-н) и Дергуновском проявлениях также обнаружены выделения ратовкита, на основании чего сделан вывод о его региональном распространении.

Вопрос распространения флюорита на территории Самарской области изучался автором более 10 лет. Все известные проявления сведены в табл. 2. В целом,

флюорит встречается в палеозойских карбонатных породах различного возраста, всегда как минералогическая редкость.

**Яблоневское** проявление расположено в пределах одноименного месторождения карбонатных пород в п. Яблоневый Овраг (территория г.о. Жигулевск). В подошве верхнего карьерного участка на контакте двух пластов доломитов нижней толщи казанского яруса перми (по-видимому, немдинский горизонт) эпизодически вскрываются линзы кальцит-флюоритового состава мощностью до 5, редко более, см и протяженностью в первые дециметры. Линзы имеют светлую сиренево-фиолетовую окраску и сложены крупнокристаллическим кальцитом с включениями флюорита. Флюорит (после искусственного выщелачивания карбонатов) представлен микроскопическими (ок. 0,02 мм) кубическими кристаллами, инкрустированными по граням ещё более мелкими кристаллами. Во вмещающих доломитах вне линз флюорит не обнаружен. В отдельных образцах, найденных в разные годы вне коренного залегания, флюорит присутствует в виде равномерно-зернистых глобул ратовкита. К сожалению, находки этого материала на месте залегания отсутствуют.

Проявление обнаружено автором в 2004 г., изучено в 2009 г.

**Сокское** проявление расположено в пределах Восточного участка одноименного месторождения карбонатных пород в Сокольных горах (территория г.о. Самара). Флюорит обнаружен в средней части гжельского яруса. Пласт (при мощности первые метры) сложен светлыми доломитами с красными прожилками, розовыми доломитами, известковой брекчией с кремнями; породы заметно закарстованы. Выше по разрезу он перекрыт прослоями зеленоватого мергеля с фауной фузулинид, иглокожих и брахиопод.

Таблица 2

### Перечень флюоритопоявлений Самарской области

Местонахождение (абс. высота)	Находка; определение	Внешний вид	Вмещающие отложения	Примечания
1	2	3	4	5
Калиновское (Похвистневский р-н+Оренбургская обл.) (-250 м)	при бурении, 1952-1953 гг., Е.К. Фролова <sup>1</sup> ; З.Т. Голощакова с сотрудниками <sup>1</sup>	См. описание	Немдинский горизонт казанского яруса перми	–
Яблоневское (Кинель-Черкасский р-н) (ок. -380 м)	при бурении, 1950-е гг., Е.К. Фролова <sup>1</sup>	Скрытокристаллический агрегат в пелитоморфных («фарфоровидных») доломитизированных известняках	То же	–
Дергуновское (Большеглушицкий р-н) (ок. -230 м)	при бурении, 1970-е гг., Е.К. Фролова <sup>1</sup>	То же	То же	–



## Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
Краснополянское (Пестравский р-н)	при бурении, 1970-е гг., Е.Н. Леонова <sup>1</sup>	Скрытокристаллический агрегат в карбонатных породах	Карбонатные породы верхнего карбона	–
Карьер месторождения. Яблоновское (295 м)	В.П. Моров <sup>2</sup> , 2004 г. (в отвалах), Е.К. Семенов <sup>3</sup> и др., 2009	См. описание	Немдинский горизонт казанского яруса перми	Экспозиции музеев ИЭВБ РАН, СОИКМ, Тольяттинского краевого краеведческого, СШ № 40, г. Тольятти
Карьер месторождения. Соцкое, Вост. уч-к (ок. 80 м)	См. описание	См. описание	Гжельский ярус верхнего карбона	Экспозиция музея ИЭВБ РАН (№ 2418)
Карьер месторождения. Могутова Гора (ок. 100 м)	Е.К. Семенов <sup>3</sup> , 1984; В.П. Моров <sup>2</sup> , 2001	См. описание	Гжельский ярус верхнего карбона	Экспозиция музеев СШ № 40 г. Тольятти и ИЭВБ РАН (№ 1655)
Бечевник в районе з-да Кинап (Октябрьский р-н г. Самара) (28 м)	Сотрудники СОИКМ <sup>4</sup> , 1995; Н.Л. Небритов <sup>5</sup> и Л.В. Цивинская <sup>6</sup>	–	Четвертичный аллювий-делювий карбонатных пород казанского яруса перми	Фонды СОИКМ (№ 21402/2 2)
р-н санатория ПриВО (Промышленный р-н г. Самара) (ок. 80 м)	А.С. Пилипец <sup>7</sup> , 2002; Н.Л. Небритов <sup>5</sup> и Л.В. Цивинская <sup>6</sup>	–	То же	Фонды СОИКМ (№ 20357)
Бечевник в районе 3-й просеки (Октябрьский р-н г. Самара) (28 м)	В.П. Моров <sup>2</sup> , 2002	Темно-фиолетовый до черного мелкокристаллический агрегат, прослой на щебне известняка (кубические кристаллы 0,03 мм)	То же	Экспонируется в музее ИЭВБ РАН (№ 2190)

Примечания: <sup>1</sup>ГипроВостокНефть, г. Самара; <sup>2</sup>ИЭВБ РАН, г. Тольятти; <sup>3</sup>СШ № 40 г. Тольятти; <sup>4</sup>СОИКМ, г. Самара; <sup>5</sup>Самараоблгеолком, г. Самара; <sup>6</sup>СамГТУ, г. Самара; <sup>7</sup>ООО «Нефрит», г. Самара

Линзовидное включение ратовкита размером до 50×20×3 см залегает на контакте плотного слабожелезненного известковистого доломита (лежащий бок) и более рыхлого белого окремнённого – по-видимому, вторичного – доломита вблизи тектонической трещины на. Флюорит-кальцитовый скрытокристаллический агрегат замещает слоистый фузулинидовый доломит. Цвет агрегата сиренево-фиолетовый; на свежем изломе заметен зеленовато-серый оттенок. В центральной части линз имеются полости размером до 3 см, со щётками мелких плохо сформированных кристаллов кварца. На поверхности жеод встречаются редкие псевдоморфозы лимонита по пириту размером до 1 мм. Ратовкит после выщелачивания карбонатов представлен равномерно-зернистыми глобулями размером ок. 0,02 мм без признаков явных кристаллических форм.

Проявление обнаружено геологической экскурсией школьников г. Москвы в 1984 г., изучено автором в 2004 г.

Таблица 3

**Химический состав флюорита и флюоритсодержащих агрегатов из проявлений Самарской области**

Местонахождение (абс. высота)	Сбор и определение	Внешний облик агрегата (вид выделений при ув. 100х)	Химический состав				Примечания
			агрегата*		флюорита		
			Формула	содержание (%)	Формула	содержание (%)	
1	2	3	4	5	6	7	8
Калиновское	при бурении, 1950-е гг., Е.К. Фролова <sup>1</sup> ; З.Т. Голощакова с сотр. <sup>1</sup>	см. описание	CaF <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> Ca Mg	1,5 0,2 38 1,7	–	–	–
Карьер месторождения Могутова Гора (ок. 100 м)	Е.К. Семенов <sup>3</sup> , 1984; В.П. Морозов <sup>2</sup> , 2001	яркий сиренево-фиолетовый, пылеватый, неравномерно смешан с известковой му-	CaF <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> Ca Mg Fe	25 2 29,5 0,0 0,09	Ca Mg Fe	50,1 0,00 0,07	Экспозиция музеев СШ № 40 г. Тольятти и ИЭВБ РАН (№ 1655)
		кой (смесь глобулей и кубических кристаллов)					

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Карьер месторождения Могутова Гора (ок. 80 м)	С.В. Гришин <sup>4</sup> , 2004; В.П. Моров <sup>2</sup> , 2005	бледный розовато-сиреневый скрытокрист. агрегат в доломитизированном известняке (глобули)	CaF <sub>2</sub> Ca Mg Fe	8 25,3 8,3 0,001	–	–	Фонды музея ИЭВБ РАН (№ 2419)
Карьер месторождения Соцкое, Восточный уч-к (ок. 80 м)	В.П. Моров <sup>2</sup> , 2004	светлый сиренево-фиолетовый скрытокрист. агрегат в органогенном кремненном известковистом доломите (глобули)	CaF <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> Ca Mg Fe	37 6 13,2 6,8 0,008	Ca Mg Fe	50,0 0,75 0,04	Экспозиция музея ИЭВБ РАН (№ 2418)
Карьер месторождения Яблоновское (отвалы)	В.П. Моров <sup>2</sup> , 2004	бледный розовато-сиреневый однородный скрытокрист. агрегат в кальците (глобули)	CaF <sub>2</sub> Ca Mg Fe	2,5 30,7 6,0 0,001	–	–	Фонды музея ИЭВБ РАН (№ 2476), экспозиция СОИКМ
Карьер месторождения Яблоновское	В.П. Моров <sup>2</sup> , 2009	светло-фиолетовый агрегат в кальците (кубиче	CaF <sub>2</sub>	2,6	–	–	Экспозиции музеев ИЭВБ РАН, Толь

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
(295 м)		ские кристаллы 0,02 мм с обрастанием)					яттинского краеведческого, СШ № 40 г. Тольятти
Бечевник в районе 3-й просеки (Октябрьский р-н г. Самары) (28 м)	В.П. Мороз <sup>2</sup> , 2002	темно-фиолетовый до черного мелкокристаллический агрегат, прослой на щебне известняка (кубические кристаллы 0,03 мм)	CaF <sub>2</sub> Ca Mg Fe	23 31,6 0,0 0,004	Mg Fe	1,73 0,24	Экспозиция музея ИЭВБ РАН (№ 2190)

Примечание: \*Содержание кальция приводится без учета связанного в CaF<sub>2</sub>; <sup>1</sup>ГИПрВостокНефть, г. Самара; <sup>2</sup>ИЭВБ РАН, г. Тольятти; <sup>3</sup>СШ № 40, г. Тольятти; <sup>4</sup>ГИН РАН, г. Москва

На проявлении **Могучова Гора** (тер. г.о. Жигулёвск) известны отдельные редкие находки кальцитовых агрегатов с флюоритом в виде бледных розовато-сиреневых линзочек в доломитизированных известняках или в виде ярко-фиолетового цемента в доломитовых брекчиях. Кроме того, в микрокарсте обнаружен пылевидный вторичный флюорит, также яркой сиренево-фиолетовой окраски. Последний представляет собой смесь глобулей и кубических кристаллов размером ок. 0,02 мм, а также известковой муки. Все находки сделаны на нижних горизонтах карьера одноимённого месторождения карбонатных пород, по-видимому, относящихся к гжельскому ярусу.

Флюорит на проявлении впервые найден в 1984 г. Е.К. Семёновым (музей СШ № 40 г. Тольятти), образец определён автором в 2001 г.

Редкий для местных минералов, но весьма характерный для ратовкита фиолетовый цвет крайне облегчает полевое определение. Окончательное отнесение автор проводил методом качественного анализа на фториды (по травлению покровного стекла при разложении пробы концентрированной серной кислотой). Фтор уверенно определялся в неизмельченных пробах, содержащих около 5 мг CaF<sub>2</sub> в пробах массой 1-5 г. Поскольку вероятность находки иных минералов фтора в карбонатных породах Среднего Поволжья ничтожна, данный метод можно считать надёжным. Хотя присутствие значительного количества кварца (и силикатов) в образце может мешать проведению анализа, на практике образец, содержащий кварц, давал такую же чёткую картину присутствия фтора. Микроскопическое исследование ре-

зультативно не для исходных образцов, а лишь для остатка после растворения карбонатов в концентрированной соляной кислоте. Грубо содержание флюорита в пробах может быть определено путем взвешивания этого остатка. Остаток может также содержать кварц и глинистые минералы. Зерна кварца проще всего отобрать механически, но в случае присутствия заметного количества глинистых минералов (чего, однако, ни в одном образце не наблюдалось) необходимо количественное определение фторид-иона.

Химический состав флюорита и флюоритсодержащих агрегатов приведен в табл. 3. Обнаружены как кристаллы кубического облика, так и глобулярные агрегаты. Все образцы содержали менее половины флюорита, остальное составляли кальцит, доломит, иногда кварц, еще реже – пирит (хотя по А.Е. Ферсману последний противопоказан [13]). Таким образом, речь всегда идет о флюорит-кальцитовом агрегате, но не о выделениях чистого минерала. В отличие от подмосковных проявлений, ассоциации с глинистыми минералами не наблюдается. Во вмещающих породах флюорит качественным анализом не обнаружен.

Содержание фторида кальция слабо коррелирует с интенсивностью цвета образцов агрегатов, хотя в бледных образцах его всегда содержится мало. Микроскопические исследования указывают на четкую корреляцию интенсивности окраски с дисперсностью: первая падает с уменьшением размера частиц. Образцы, содержащие кубики флюорита, всегда имеют более фиолетовый оттенок. Свечения под ультрафиолетом ни у одного из образцов не выявлено.

Все находки приурочены к двум стратиграфическим уровням: средним и верхним частям гжельского яруса и немдинскому горизонту казанского яруса. Это не соответствует возрасту вмещающих пород подмосковного ратовкита, однако находки в казанском ярусе могут быть сопоставлены с таковыми из Чувашии и с р. Сев. Двина (Архангельская обл.).

Калиновско-Новостепановская площадь приурочена к окраине Южно-Татарского свода (Большекинельский вал). Водоносный горизонт, включающий флюоритсодержащие пласты карбонатных пород, сверху ограничен пластами галогенно-сульфатных пород верхнеказанского возраста, а снизу – гипсами и ангидритами кунгурского века. Все многочисленные отложения вторичного флюорита не выходят за пределы этого относительно узкого изолированного горизонта.

Значительная часть проявлений флюорита приурочена к Жигулевскому валу. В гидрогеологическом отношении район Самарской Луки имеет кардинальные отличия от районов подмосковных проявлений. Зона облегченного водообмена на западе района в основном представляет собой единый горизонт огромной мощности (до 600 м), объединяющий карбонатные породы всей перми, верхнего, а на некоторых площадях даже части среднего карбона (мячковский и подольский горизонты). Восточнее ее верх расчленен пермскими сульфатными толщами. Региональным водупором служит глинисто-алевролитовая толща каширского, а местами – верейского горизонтов. Верхняя часть этой зоны мощностью до 350 м является практически безводной дренированной толщей трещиноватых и закарстованных карбонатных пород. Воды нижней части разреза имеют связь с Волгой и ее переуглубленной неогеновой долиной, вследствие чего, как правило, являются пресными или слабоминерализованными. По разрезу с запада на восток усиливается минерализация, преимущественно хлоркальциевого типа. В водах более глубоких горизонтов

как сверху вниз, так и с запада на восток также идет рост минерализации при снижении сульфатности. Выходы высоконапорных, сильно минерализованных вод глубинного происхождения встречаются вдоль северного склона Жигулевского вала (Пластовые воды..., 1963).

Таким образом, эти проявления флюорита залегают много выше обводненной толщи разреза (абсолютный меженный уровень Саратовского вдхр. +28 м, Куйбышевского +53 м). То есть, в настоящее время на площади Жигулевской вершины заведомо отсутствуют условия для формирования кальцитовых жил, содержащих вторичный флюорит. Более того, на Яблоневском проявлении эти образования находятся на гипсометрическом уровне значительно выше акчагыльской трансгрессии. Поэтому переотложение флюорита произошло здесь в более отдаленные геологические эпохи, предположительно – в досреднеюрское время. Поскольку вторичный флюорит образует там заметные скопления в единственном пропластке, то источник первичного флюорита однозначно залегает в близлежащих толщах казанского века, что хорошо согласуется с флюоритопоявлениями востока Самарской области.

Что касается проявлений на волжском берегу города Самары, то все они представлены исключительно делювиальным щебнем пород верхнеказанского времени. По-видимому, тектонические нарушения и сильные карстовые процессы, вплоть до полного выщелачивания гипсов, в этой зоне приводили к значительному вертикальному перемещению вод и выносу фтора из нижележащих горизонтов.

Все проявления флюорита в гжельском ярусе незначительны и имеют явно вторичный характер. Поэтому вполне допустимо, что источник первичного фтора здесь также мог располагаться в толще пород немдинского горизонта, тем более, что в зоне Жигулевского вала имеются многочисленные сбросовые трещины, облегчающие вертикальный водообмен.

Ратовкит является слабо изученным в нашей местности минеральным видом, и не исключена вероятность других значительных его находок. В отложениях карбона их можно предположить для Губинских высот, а в отложениях верхней перми – для юга Самарской Луки, районов Чапаевска и Сергиевска. На всех этих территориях развиты карбонатные породы, подземные воды верхних горизонтов палеозоя обогащены сульфатами и иногда магнием, а в районе Чапаевска содержат значительные для региона концентрации (около 1 мг/л) фторидов. К сожалению, данные по содержанию фторидов – как в породах, так и в водах – в целом по региону, по-видимому, отсутствуют.

Специальная охрана мест находок ратовкита в Самарской области в ранге геологических памятников природы не имеет смысла, так как местонахождения в черте г. Самары практически застроены, а все прочие находятся на разрабатываемых либо подлежащих рекультивации участках карьеров. К тому же минерал редко образует заметные скопления.

### **Благодарности**

Автор выражает признательность за помощь в работе над материалом: Л.В. Гусевой и другим сотрудникам СОИКМ, а также И.Н. Левковец (ЗАО «ДарВод-Гео»), Е.К. Семенову (СШ № 40 г. Тольятти), А.А. Сидорову (СамГТУ), Р.Г. Бобкову, Ю.В. Яшунскому.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**Барсанов Г.П., Яковлева М.Е.** Цвета минералов // Минералы СССР. М.: Минералогический Музей им. А.Е.Ферсмана. Вып. 14. 1963. – **Бурмин Ю.А., Зверев В.Л.** Подземные кладовые Подмосковья. М., 1982. 144 с. – **Бушинский Г.И.** К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1936. № 5. С. 775-792.

**Ворошилов Ю.И.** Распространение и геохимические особенности поведения фтора в водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна: Автореф. [...] дис. М.: ВСЕГИНГЕО, 1968.

**Геологическое строение СССР.** Т. III. Магматизм. М.: Недра, 1968. – **Геология СССР.** Т. IV. Центр Европейской части СССР. Геологическое описание. М., 1971. 742 с. – **Годовиков А.А.** Минералогия. М.: Недра, 1983. 648 с. – **Голубев С.В., Савенко А.В.** Растворимость  $\text{CaF}_2$  в морской воде и поровых растворах осадков морей и океанов // Вестник ОГГГГН РАН. 2000. Т. 1, № 5 (15). С. 140-141.

**Казаков А.В., Соколова Е.И.** Условия образования флюорита в осадочных породах. (Флюоритовая система) // Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол. Вып. 114 (№ 40). 1950. – **Коплус А.В.** Плавиновый шпат / Минерально-сырьевая база мира и России: состояние, освоение и перспективы развития. М.: ВИМС, 2000. № 5. 86 с.

**Лебедева Н.А.** Естественные ресурсы подземных вод Московского артезианского бассейна. М.: Наука, 1972. 148 с.

**Миропольский Л.М.** О флюорите и флюоритсодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1941. № 2. С. 56-62.

**Небритов Н.Л.** Богат минералами край Самарский (окончание) // Самарские губернские ведомости-150. 1998. № 8 (23). – **Немков Г.И., Муратов М.В., Гречишникова И.А. и др.** Историческая геология. М.: Недра, 1974. 320 с.

**Обстановки осадконакопления** и фации. Т. 1. М.: Мир, 1990. 352 с.

**Пластовые воды** палеозойских отложений Куйбышевского Поволжья. Куйбышев: НИИИП, 1963. – **Постседиментационные изменения** карбонатных пород и их значение для историко-геологических реконструкций. М.: Наука, 1980. 96 с. – **Пустовалов Л.В.** Ратовкит Верхнего Поволжья. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 72 с.

**Теодорович Г.И.** Аутигенные минералы осадочных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 226 с.

**Фекличев В.Г.** Минералогическое разнообразие Подмосковья (к 850-летию г. Москвы) // Среди минералов (альманах). М., 1998. С. 103-112. – **Ферсман А.Е.** Избранные труды. Т. V. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 858 с. – **Фролова Е.К.** Ратовкит в нижнеказанских отложениях Куйбышевского Поволжья // Сб. тр. ГипроВостокНефть. [1970]. С. 46-53.

**Швецов М.С.** Петрография осадочных пород. М.; Л.: Гос. изд-во геол. литературы Министерства геологии СССР, 1948. С. 134.